



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 32 970 A 1**

⑤① Int. Cl. 5:
C 07 C 43/13
C 07 C 43/11
C 08 G 65/10
C 08 G 18/48

②① Aktenzeichen: P 42 32 970.1
②② Anmeldetag: 1. 10. 92
②③ Offenlegungstag: 7. 4. 94

DE 42 32 970 A 1

⑦① Anmelder:
BASF Schwarzheide GmbH, 01987 Schwarzheide,
DE

⑦② Erfinder:
Guettes, Bernd, O-7981 Sallgast, DE; Pretzsch,
Regina, O-7816 Schipkau, DE; Winkler, Juergen,
O-7817 Schwarzheide, DE; Tenner, Renate, O-7840
Senftenberg, DE

⑤④ Polyetheralkohole, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen

⑤⑦ Gegenstand der Erfindung sind Polyetheralkohole, herstellbar durch basisch katalysierte Umsetzung von Toluyldiamin mit Alkylendioxyden, dadurch gekennzeichnet, daß das Toluyldiamin einen Gehalt von ≥ 50 Gew.-% an 2,3- und 3,4-Isomeren aufweist sowie der Ethylenoxydanteil am Gesamtalkylenoxid 5 bis 12 Gew.-% beträgt, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen.

DE 42 32 970 A 1

Gegenstand der Erfindung sind Polyetheralkohole, wie sie durch basisch katalysierte Alkoxylierung von Toluyldiamin erhalten werden können. Gegenstand der Erfindung sind weiterhin ein Verfahren zur Herstellung dieser Polyetheralkohole sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen.

Polyetheralkohole, die durch Umsetzung von Toluyldiamin mit Alkylenoxiden hergestellt und zur Herstellung von Polyurethanen, insbesondere Polyurethan-Hartschäumen, verwendet werden, sind seit langem bekannt.

Ihre Herstellung erfolgt meist durch anionische Polymerisation von Alkylenoxiden unter Verwendung basischer, zumeist alkalischer Katalysatoren bei Temperaturen von 100°C bis 130°C und Drücken von 0,1 MPa bis 1,0 MPa.

So wird in DE-A 27 58 614 vorgeschlagen, Toluyldiamin mit einem Gemisch verschiedener Alkylenoxide, insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, umzusetzen.

Ein Problem beim Einsatz derartiger Polyetheralkohole in Polyurethan- bzw. Polyisocyanuratschaumstoffen liegt in der durch einen Restgehalt an primären und sekundären Aminogruppen bedingten hohen Reaktivität derartiger Verbindungen, die sich insbesondere bei der maschinellen Verschäumung sehr nachteilig auswirkt.

In DE-A 37 40 634 wurde vorgeschlagen, als Katalysator für die Alkoxylierung Amine zu verwenden. Das führt jedoch zu einer deutlichen Verschlechterung der Umsetzung, es wurde teilweise sogar noch freies Toluyldiamin gefunden. Eine Erhöhung des Gehaltes an alkalischem Katalysator führt zwar zu einem weitgehenden Verschwinden der primären und sekundären Aminogruppen im Polyetheralkohol, es kommt jedoch durch die nach der Neutralisation des Katalysators vorliegende größere Salzmenge zu Schwierigkeiten beim Filtrieren, was wiederum eine Verringerung der Raumzeit-Ausbeute sowie Produktverluste zur Folge hat.

In DE-A 38 29 290 wird die Alkoxylierung von Toluyldiamin unter Verwendung von 1,55 bis 2 Mol Ethylenoxid pro NH_2 -Gruppe und 0,5 bis 5 Mol Propylenoxid pro NH_2 -Gruppe bei einer Gesamtalkylenoxidgehaltmenge von 2,5 bis 5 Mol Alkylenoxid pro NH_2 -Gruppe und unter Verwendung aminischer Katalysatoren beschrieben. Doch auch bei den nach diesem Verfahren hergestellten Polyetheralkoholen wurde noch freies Toluyldiamin im Polyetheralkohol gefunden.

Der Einbau geringer Mengen an Ethylenoxid bewirkt noch keine vollständige Umsetzung der Aminogruppen, bei einer Erhöhung der eingebauten Ethylenoxidgehaltmenge kommt es zu einer Verschlechterung der mechanischen Kennwerte der resultierenden Schäume.

Weiterhin ist denkbar, zur Minimierung der Gehalte an primären und sekundären Aminogruppen die Reaktionstemperatur auf Werte $> 130^\circ\text{C}$ anzuheben und/oder die Reaktionszeit zu verlängern. Das führt zwar zu einer Verminderung des Gehaltes an primären und sekundären Aminogruppen im Polyetheralkohol, gleichzeitig werden jedoch auch Nebenreaktionen verstärkt, und damit kommt es zu einer Verschlechterung der übrigen Polyetheralkohol-Kennwerte.

Aufgabe der Erfindung ist die Entwicklung von Polyetheralkoholen mit Toluyldiamin als Startsubstanz, die keine oder zumindest im wesentlichen keine freien Aminogruppen enthalten und die einfach herstellbar

sind.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Polyetheralkohole in an sich bekannter Weise durch basisch katalysierte Umsetzung von Toluyldiamin mit Alkylenoxiden erhalten werden können, wobei das Toluyldiamin einen Gehalt von ≥ 50 Gew.-% an 2,3- und 3,4-Isomeren aufweist sowie der Ethylenoxidanteil am Gesamtalkylenoxid 5 bis 12 Gew.-% beträgt.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch basisch katalysierte Umsetzung von Toluyldiamin mit Alkylenoxiden, dadurch gekennzeichnet, daß das Toluyldiamin einen Gehalt von ≥ 50 Gew.-% an 2,3- und 3,4-Isomeren aufweist sowie der Ethylenoxidanteil am Gesamtalkylenoxid 5 bis 12 Gew.-% beträgt.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Polyetheralkohole, herstellbar durch basisch katalysierte Umsetzung von Toluyldiamin mit Alkylenoxiden, dadurch gekennzeichnet, daß das Toluyldiamin einen Gehalt von ≥ 50 Gew.-% an 2,3- und 3,4-Isomeren aufweist sowie der Ethylenoxidanteil am Gesamtalkylenoxid 5 bis 12 Gew.-% beträgt.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Anwendung der erfindungsgemäßen Polyetheralkohole zur Herstellung von Polyurethanen, insbesondere Polyurethan-Hartschäumen.

Bei einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung beträgt der prozentuale Gewichtsanteil des Ethylenoxids vom Gesamtalkylenoxidgewicht 8 bis 12% des prozentualen Gewichtsanteils der 2,3- und 3,4-Isomeren vom Gesamtgewicht des eingesetzten Toluyldiamins.

Es hat sich weiterhin als vorteilhaft erwiesen, wenn das als Startsubstanz eingesetzten Toluyldiamin monofunktionelle, insbesondere aromatische Amine, vorzugsweise Anilin und/oder Toluidine, in einer Menge von ≤ 5 Gew.-%, bezogen auf das Toluyldiamin, enthält.

Weiterhin können dem Startgemisch übliche H-funktionelle, im allgemeinen alkoholische und/oder aminische Costarter zugesetzt werden, beispielsweise Dirole wie Glykole, z. B. Ethylenglykol und/oder Propylenglykol und ihre Homologen, Triole, beispielsweise Glycerin, und/oder niedere aliphatische Amine.

Als Alkylenoxide werden neben Ethylenoxid andere niedere Alkylenoxide, vorzugsweise Butylenoxid und besonders bevorzugt Propylenoxid verwendet.

Als basische Katalysatoren kommen Alkali- und/oder Erdalkalihydroxide und/oder -carbonate, insbesondere Kaliumhydroxid in einer Menge von 0,03 bis 0,3% Gew.-% bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch zum Einsatz.

Das Toluyldiamin mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung fällt u. a. als Nebenprodukt bei der Herstellung von Toluyldiamin mit 80% 2,4-Toluyldiamin und 20% 2,6-Toluyldiamin, dem Ausgangsprodukt für die Herstellung von Toluyldiisocyanat 80/20, einem der meistverwendeten technischen Isocyanate, an.

Die Herstellung der Polyetheralkohole erfolgt nach dem an sich bekannten Verfahren der basisch katalysierten Alkylenoxidanlagerung.

Hierbei wird zunächst aus dem Toluyldiamin, den Koinitiatoren und dem basischen Katalysator durch Vermischen eine homogene, pumpfähige Mischung hergestellt.

Um Nebenreaktionen mit Luftsauerstoff auszuschließen, sollte das Reaktionsgefäß mit Stickstoff gespült

werden. Die Anlagerung des Alkylenoxids erfolgt bei Reaktionstemperaturen von 100°C bis 140°C, vorzugsweise von 100°C bis 120°C, bei Normaldruck oder Drücken von 0,1 bis 1,0 MPa, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 MPa. Die Alkylenoxidanlagerung kann sowohl blockweise als auch statistisch erfolgen.

Es ist auch möglich, die Alkylenoxiddosierung ein- oder mehrmals zu unterbrechen, wobei jeweils auch eine Nachdosierung von basischem Katalysator möglich ist.

An die Alkylenoxiddosierung schließt sich üblicherweise eine Nachreaktionsphase zum vollständigen Umsatz des Alkylenoxids an.

Der so entstandene Rohpolyetheralkohol wird durch Destillation, vorzugsweise unter Vakuum, von nicht umgesetztem Alkylenoxid und leicht flüchtigen Verbindungen befreit sowie durch Säureneutralisation und anschließende Filtration vom Katalysator gereinigt. Für die Neutralisation werden bevorzugt ein- und/oder mehrwertige organische und/oder anorganische Säuren, insbesondere Phosphorsäure, Salzsäure und/oder Essigsäure, aber auch saure Salze, Ionenaustauscher oder Erden verwendet. Die so aufgearbeiteten Polyetheralkohole können insbesondere als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Polyurethankunststoffen verwendet werden.

Dazu werden sie mit Isocyanaten und/oder isocyanatgruppenhaltigen Verbindungen im Beisein von Hilfs- oder Zusatzstoffen, wie Katalysatoren und Treibmitteln, umgesetzt. Als Isocyanatkomponenten kommen die üblichen Isocyanate, wie Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat, aber auch isocyanatgruppenhaltige Prepolymere oder isocyanurat- oder uretdiongruppenhaltige Isocyanate zum Einsatz.

Für die Herstellung von Polyurethan-Hartschäumen wird bevorzugt Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat eingesetzt.

Als Treibmittel werden üblicherweise leichtflüchtige, weitgehend inerte, insbesondere organische Verbindungen, beispielsweise Kohlenwasserstoffe, wie n-Pentan, n-Hexan, Cyclopentan, Cyclohexan und/oder ganz bzw. teilweise halogenierte, insbesondere chlorierte und/oder fluorierte Kohlenwasserstoffe, wie Fluortrichlormethan oder Difluordichlormethan, verwendet. Als Katalysatoren werden vorzugsweise die üblichen aminischen Katalysatoren, z. B. Dimethylecyclohexylamin, eingesetzt.

Die auf den erfindungsgemäßen Polyetheralkoholen basierenden Polyurethan-Hartschaumsysteme zeichnen sich insbesondere durch eine lange Gebrauchsdauer, eine gut beherrschbare Abbindezeit und eine gleichmäßige Aushärtung aus.

Die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole besitzen im wesentlichen keine freien primären und sekundären Aminogruppen mehr. Damit konnten die verfahrenstechnischen Probleme, die der Verarbeitung solcher Produkte bisher anhafteten, überwunden werden. Insbesondere die maschinelle Verschäumung ist problemlos möglich.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Produkte ist nach dem allgemein gebräuchlichen Verfahren der basischen Alkylenoxidanlagerung möglich, ohne daß zusätzliche Verfahrensschritte oder Variationen der Reaktionsbedingungen notwendig sind. Ein besonderer Vorteil besteht darin, daß die Menge des basischen Katalysators um bis zu 75% gegenüber dem herkömmlichen Verfahren reduziert werden kann, ohne daß es zu einem

Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit kommt. Dadurch werden zum einen Nebenreaktionen unterdrückt, zum anderen ist der Salzanfall bei der Neutralisation geringer, was zu einer erleichterten Filtration sowie zu einer Verringerung der Produktverluste bei diesem Verfahrensschritt führt.

Beispiele

Vergleichsbeispiel 1

In einen 2-l-Autoklaven mit Rührer, Alkylenoxiddosiervorrichtung, Heiz- und Kühlmöglichkeit sowie Druckmeßvorrichtung wurden 200 g Toluylendiamin mit einem Gehalt an 2,3- und 3,4-Toluylendiamin von 52 Gew.-% und 5 g 48-%ige Kalilauge eingefüllt, mit Stickstoff gespült und auf 140°C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurden 150 g Ethylenoxid und danach bei 150°C bis 160°C 600 g Propylenoxid eindosiert und zur Umsetzung gebracht. Danach erfolgte bei 130°C bis 140°C eine 2-stündige Nachreaktion.

Der entstandene Rohpolyetheralkohol wurde mit 3,7 g 84-%iger Phosphorsäure neutralisiert, bei 115°C und 13 mbar einer Vakuumdestillation unterworfen und danach filtriert. Der Fertigpolyetheralkohol hatte folgende Kennzahlen:

Hydroxylzahl: 420 mg KOH/g

Viskosität bei 25°C: 5700 mPa·s

Gehalt an primären und sekundären Aminogruppen: 1,2%.

Vergleichsbeispiel 2

In einen Autoklaven nach Beispiel 1 wurden 200 g Toluylendiamin mit einem Gehalt an 2,3- und 3,4-Isomeren von 57 Gew.-%, 50 g Glycerin und 3,5 g 48-%ige wäßrige Kalilauge eingefüllt, mit Stickstoff gespült und auf 150°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurden 750 g Propylenoxid eindosiert und zur Umsetzung gebracht. Nach einer 1,5-stündigen Nachreaktion bei 120°C, der Neutralisation mit 2,7 g 85-%iger Phosphorsäure und einer Vakuumdestillation wie in Beispiel 1 beschrieben entstand ein Polyetheralkohol mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl: 430 mg KOH/g

Viskosität bei 25°C: 7700 mPa·s

Gehalt an primären und sekundären Aminogruppen: 1,7%.

Beispiel 1

In einen Autoklaven gemäß Beispiel 1 wurden 200 g Toluylendiamin mit einem Gehalt an 2,3- und 3,4-Isomeren von 55 Gew.-% und einem Gehalt von 0,8 Gew.-% Toluidin sowie 0,5 g 48-%ige wäßrige Kalilauge eingefüllt, mit Stickstoff gespült und auf 120°C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurden nacheinander 21 g Ethylenoxid und 729 g Propylenoxid eindosiert und zur Umsetzung gebracht. Nach einer 1,5-stündigen Nachreaktionsphase bei 110°C, Neutralisation mit 0,4 g 84-%iger Phosphorsäure, Vakuumdestillation wie in Beispiel 1 und Filtration entstand ein Polyetheralkohol mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl: 435 mg KOH/g

Viskosität bei 25°C: 5100 mPa·s

Gehalt an primären und sekundären Aminogruppen: 0,002%.

Beispiel 2

In einen Autoklaven gemäß Beispiel 1 wurden nacheinander 200 g Toluyldiamin mit einem Gehalt an 2,3- und 3,4-Isomeren von 60 Gew.-%, 50 g Glyzerin, 10 g Toluidin und 1 g wäßrige 48-%ige Kalilauge eingefüllt, mit Stickstoff gespült und auf 120°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurden nacheinander 65 g Ethylenoxid und 685 g Propylenoxid eindosiert und zur Umsetzung gebracht. Nach einer 2-stündigen Nachreaktion bei 105°C, der Neutralisation mit 0,7 g 84-%iger Phosphorsäure, einer Vakuumdestillation entsprechend Beispiel 1 und der Filtration entstand ein Polyetheralkohol mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl: 420 mg KOH/g

Viskosität bei 25°C: 4200 mPa·s

Gehalt an primären und sekundären Aminogruppen: < 0,01%.

Beispiel 3

In einen Autoklaven gemäß Beispiel 1 wurden nacheinander 155 g Toluyldiamin mit einem Gehalt an 2,3- und 3,4-Isomeren von 90 Gew.-%, 10 g Ethyldiamin, 7,5 g Anilin und 0,3 g wäßrige 48-%ige Kalilauge eingefüllt, mit Stickstoff gespült und auf 115°C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurden nacheinander 80 g Ethylenoxid und 595 g Propylenoxid eindosiert und zur Umsetzung gebracht. Nach einer Nachreaktionsphase von 2 h bei 105°C, der Neutralisation mit 0,25 g 80-%iger Phosphorsäure, einer Vakuumdestillation entsprechend Beispiel 1 und einer Filtration entstand ein Polyetheralkohol mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl: 410 mg KOH/g

Viskosität bei 25°C: 2200 mPa·s

Gehalt an primären und sekundären Aminogruppen: 0,001%.

Beispiel 4

In einen Autoklaven gemäß Beispiel 1 wurden nacheinander 145 g Toluyldiamin mit einem Gehalt an 2,3- und 3,4-Isomeren von 90 Gew.-% und einem Gehalt an Toluidin von 0,5 Gew.-%, 55 g Tripropylenglykol und 0,2 g wäßrige 48-%ige Kalilauge eingefüllt, mit Stickstoff gespült und auf 115°C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurden 35 g Ethylenoxid und 125 g Propylenoxid eindosiert, danach 0,2 g wäßrige 48-%ige Kalilauge zugesetzt, vermischt und anschließend bei 120°C weitere 600 g Propylenoxid eindosiert und zur Umsetzung gebracht. Nach einer Nachreaktionsphase von 1,5 h bei 110°C wurde der Rohpolyetheralkohol mit 0,35 g 84-%iger Phosphorsäure neutralisiert, einer Vakuumdestillation wie in Beispiel 1 unterworfen und filtriert. Der entstandene Polyetheralkohol hatte folgende Kennzahlen:

Hydroxylzahl: 415 mg KOH/g

Viskosität bei 25°C: 3100 mPa·s

Gehalt an primären und sekundären Aminogruppen: > 0,001%.

Vergleichsbeispiel 3

In einem Rührbecher wurden 33 g eines Polyetheralkohols nach Beispiel 1, 10 g eines Saccharose-gestarten Polyetheralkohols mit einer Hydroxylzahl von 500 mg KOH/g, 30 g eines üblichen, Phosphor und Chlor enthaltenden Flammenschutzmittels, 5 g Glyzerin,

1 g eines üblichen Silicon-Schaumstabilisators, 1 g Dimethylcyclohexylamin, 2 g Wasser und 15 g Trichlortrifluorethan vermischt und mit 120 g Diphenylmethandisocyanat zur Umsetzung gebracht.

Das System hatte eine apparativ nicht beherrschbare sehr kurze Abbindezeit, eine ungleichmäßige Aushärtung und ließ sich dadurch nicht in den üblichen Formen verarbeiten. Durch Verringerung der Menge an Dimethylcyclohexylamin konnte zwar die Abbindezeit verlängert werden, die ungleichmäßige Aushärtung war nicht zu verbessern.

Beispiel 5

In einem Rührbecher wurden 33 g eines Polyetheralkohols nach Beispiel 3 zusammen mit den übrigen, in Vergleichsbeispiel 3 genannten Komponenten vermischt und zur Verschäumung gebracht, wobei die Menge an Dimethylcyclohexylamin 1,5 g betrug.

Das System hatte eine apparativ gut beherrschbare Abbindezeit, eine gleichmäßige Aushärtung und ließ sich auch in geometrisch komplizierten Formen mit Hinterschäumen verarbeiten.

Die Bestimmung der Polyetheralkohol-Kennzahlen erfolgte nach folgenden Methoden:

Hydroxylzahl: nach DIN 53 240

Viskosität: nach DIN 51 550

Gehalt an primären und sekundären Aminogruppen: durch Titration mit 0,1 n-Perchlorsäure.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch basisch katalysierte Anlagerung von Alkylenoxiden an Toluyldiamin, gegebenenfalls unter Verwendung von Koinitiatoren, dadurch gekennzeichnet, daß das Toluyldiamin einen Gehalt an 2,3- und 3,4-Toluyldiamin von ≥ 50 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Toluyldiamin, aufweist und der Anteil von Ethylenoxid an der Gesamtalkylenoxidgehalt 5 bis 12 Gew.-% beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mit steigendem Gehalt an 2,3- und 3,4-Isomeren im Toluyldiamin auch der Gehalt an Ethylenoxid im Alkylenoxid ansteigt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Ethylenoxids an der Gesamtalkylenoxidgehalt 8 bis 12% des Anteils der 2,3- und 3,4-Toluyldiamin-Isomeren an der Gesamttoluyldiaminmenge beträgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Toluyldiamin aromatische Monoamine in einer Menge von ≤ 5 Gew.-%, bezogen auf das Toluyldiamin, enthalten sind.

5. Verfahren nach Anspruch 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatischen Monoamine Anilin und/oder Toluidine sind.

6. Polyetheralkohole, erhalten durch basisch katalysierte Anlagerung von Alkylenoxiden an Toluyldiamin, gegebenenfalls unter Verwendung von Koinitiatoren, dadurch gekennzeichnet, daß das Toluyldiamin einen Gehalt an 2,3- und 3,4-Toluyldiamin von ≥ 50 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Toluyldiamin, aufweist, und der Anteil von Ethylenoxid an der Gesamtalkylenoxidgehalt 5 bis 12 Gew.-% beträgt.

7. Polyetheralkohole nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Ethylenoxids an der Gesamtalkylenoxidmenge 8 bis 12% des Anteils der 2,3- und 3,4-Toluyldiamin-Isomeren an der Gesamttoluyldiaminmenge beträgt.

5

8. Polyetheralkohole nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß im Toluyldiamin aromatische Monoamine in einer Menge von ≤ 5 Gew.-%, bezogen auf das Toluyldiamin, enthalten sind.

10

9. Polyetheralkohole nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Monoamine Anilin und/oder Toluidine eingesetzt werden.

10. Verwendung der Polyetheralkohole nach Anspruch 6, zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung mit Isocyanaten und/oder isocyanatgruppenhaltigen Verbindungen, gegebenenfalls in Anwesenheit von Katalysatoren, Treibmitteln und/oder sonstigen Hilfsstoffen.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -